

**COPOLYMER, WATER REPELLENT OIL REPELLENT AGENT, AND WATER DISPERSION
TYPE WATER REPELLENT OIL REPELLENT AGENT COMPOSITION**

Patent number: JP2001098033
Publication date: 2001-04-10
Inventor: OHARU KAZUYA; JITSUKATA AKANE; SUGIMOTO
SHUICHIRO; MAEKAWA TAKASHIGE
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- international: C08F214/08; C08F220/22; C09D5/00; C09D7/12; C09D127/08;
C09D133/16; D06M15/277; C08F214/00; C08F220/00;
C09D5/00; C09D7/12; C09D127/02; C09D133/14; D06M15/21;
(IPC1-7): C08F220/22; C08F214/08; C09D5/00; C09D7/12;
C09D127/08; C09D133/16; D06M15/277
- european:
Application number: JP19990279313 19990930
Priority number(s): JP19990279313 19990930

Report a data error here

Abstract of JP2001098033

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide water dispersion type water repellent oil repellent agent compositions with excellent practicability which unite excellent water repellent oil repellent performance and high tackiness and maintain stable and high performance even in the presence of impurities such as an acid dye. **SOLUTION:** Copolymers have, as the essential components, polymerization units of a (meth)acrylate having a polyfluoroalkyl group and polymerization units of a vinylidene halide and, at the same time, a crystal melting point of the polymer, measured by DSC, in the range of 50-150 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-98033

(P2001-98033A)

(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 F 220/22		C 0 8 F 220/22	4 J 0 3 8
214/08		214/08	4 J 1 0 0
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z 4 L 0 3 3
7/12		7/12	Z
127/08		127/08	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-279313	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成11年9月30日 (1999.9.30)	(72) 発明者	大暮 一也 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	実方 あかね 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	杉本 修一郎 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 共重合体、撥水撥油剤、および水分散型撥水撥油剤組成物

(57) 【要約】

【課題】優れた撥水撥油性能および高い粘着性を両立させ、酸性染料等の夾雑物が存在しても、安定かつ高い性能を維持する実用性に優れた水分散型撥水撥油剤組成物の提供。

【解決手段】ポリフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート重合単位およびハロゲン化ビニリデンの重合単位を必須とする共重合体であり、かつ、DSC測定による重合体の結晶融解点を50～150℃の範囲に有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記重合単位 (b^1) および下記重合単位 (b^2) を必須とする共重合体 (B) であり、かつ、DSC測定による重合体の結晶融解点を50～150℃の範囲に有することを特徴とする共重合体。

重合単位 (b^1) : ポリフルオロアルキル基を有する (メタ) アクリレート の重合単位。

重合単位 (b^2) : ハロゲン化ビニリデンの重合単位。

【請求項2】重合単位 (b^1) が、塩化ビニリデンの重合単位である請求項1に記載の共重合体。

【請求項3】共重合体 (B) が、重合単位 (b^1) を20～80重量%、重合単位 (b^2) を20～80重量%含む共重合体である請求項1または2に記載の共重合体。

【請求項4】共重合体 (B) が、重合単位 (b^1) 以外であり、かつ、重合単位 (b^2) 以外である重合単位 (b^3) を含む共重合体であり、重合体 (B) 中の重合単位 (b^1) の割合が、重合単位 (b^1) と重合単位 (b^2) との合計に対して0.1～20重量%である請求項1、2、または3に記載の共重合体。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の共重合体 (B) からなる撥水撥油剤。

【請求項6】請求項5に記載の撥水撥油剤、界面活性剤 (D)、および水系媒体 (E) を含む水分散型撥水撥油剤組成物。

【請求項7】請求項6に記載の水分散型撥水撥油剤組成物で処理された処理物。

【請求項8】請求項6に記載の水分散型撥水撥油剤組成物で表面処理された紙または繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の物性を有する共重合体、該共重合体の製造方法、および該共重合体を有効成分とする水分散型撥水撥油剤組成物に関する。本発明の水分散型撥水撥油剤組成物は、造膜性に優れ、加工浴の安定性に優れる。また該共重合体を含む組成物から形成された被膜は、粘着性が高く撥水性撥油性に優れていることにより、該組成物は紙用または繊維用の撥水撥油剤組成物として有用である。

【0002】

【従来の技術】従来から、ポリフルオロアルキル基 (以下 R^1 基と記す) を有する重合性単量体の重合単位を有する重合体を、有機溶媒溶液または水系溶媒分散液として繊維製品や紙等に処理し、それらの表面に撥水撥油性を付与する技術が知られている。

【0003】撥水撥油処理がなされた繊維表面に、掘上げテープ、ワッペン、プリント等の粘着剤を付着して表面を装飾する等の二次加工がさかに行われている。しかし、従来より提供される撥水撥油剤で処理された表面の大部分は、粘着性 (粘着剤が剥がれにくい性質) に劣

る問題があった。

【0004】撥水撥油剤組成物に含ませる重合体のうち造膜性が良好で粘着性がある重合体として、 R^1 基を有する (メタ) アクリレート (以下、 R^1 (メタ) アクリレートという。) と塩化ビニリデンとの共重合体が知られている。この共重合体を含む撥水撥油剤組成物は、特に低温でキュアを行う紙用の撥水撥油剤組成物として広く用いられるほか、繊維用にも使用されている。しかし、該組成物は、安定性が低く、撥水撥油剤加工浴に酸性染料等の夾雑物が入ると、撥水撥油性が低下する問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を解決し、造膜性に優れ、粘着剤に優れ、かつ、組成物の安定性が高い撥水撥油剤組成物の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記重合単位 (b^1) および下記重合単位 (b^2) を必須とする共重合体 (B) であり、かつ、DSC測定による重合体の結晶融解点を50～150℃の範囲に有することを特徴とする共重合体、該共重合体からなる撥水撥油剤、および該撥水撥油剤を含む水分散型撥水撥油剤組成物を提供する。

重合単位 (b^1) : R^1 基を有する (メタ) アクリレート の重合単位。

重合単位 (b^2) : ハロゲン化ビニリデンの重合単位。

【0007】

【発明の実施の形態】本明細書においては、アクリル酸とメタクリル酸とを総称して (メタ) アクリル酸と記す。 (メタ) アクリレート等についても同様に記す。本発明における重合単位 (b^1) (重合単位とは繰り返し単位ともいう。) は、 R^1 (メタ) アクリレート の重合単位である。 R^1 (メタ) アクリレートとは、 R^1 基が (メタ) アクリレート のアルコール残基部分に存在する化合物をいう。

【0008】 R^1 基は、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基をいう。 R^1 基の炭素数は2～20が好ましく、特に6～16が好ましい。また、 R^1 基は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、直鎖構造が好ましい。分岐構造である場合には、分岐部分が R^1 基の末端部分に存在し、かつ、炭素数1～4程度の短鎖であるのが好ましい。 R^1 基は、フッ素原子以外の他のハロゲン原子を含んでもよい。他のハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。

【0009】 R^1 基中の炭素-炭素結合間には、エーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子が挿入されていてもよい。 R^1 基の末端部分の構造としては、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-CF_2Cl$ 等が挙げられ、 $-CF_2CF_3$ が好ましい。

【0010】 R^1 基中のフッ素原子の数は、[(R^1 基中

【0015】式1におけるQとしては、 $-(CH_2)_{n-1}$ 、50

$$\begin{aligned}
& \text{F (CF}_2\text{)}_0\text{, CH}_2\text{OCOCR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{F (CF}_2\text{)}_6\text{, CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{H (CF}_2\text{)}_6\text{, CH}_2\text{OCOCR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{H (CF}_2\text{)}_6\text{, CH}_2\text{OCOCR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{H (CF}_2\text{)}_{10}\text{, CH}_2\text{OCOCR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{H (CF}_2\text{)}_6\text{, CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{F (CF}_2\text{)}_6\text{, CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{F (CF}_2\text{)}_6\text{, CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{F (CF}_2\text{)}_{10}\text{, CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{F (CF}_2\text{)}_{12}\text{, CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{F (CF}_2\text{)}_{14}\text{, CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{F (CF}_2\text{)}_{16}\text{, CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{(CF}_3\text{)}_2\text{CF (CF}_2\text{)}_6\text{, CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^1=\text{C} \\
& \text{H}_2\text{,} \\
& \text{(CF}_3\text{)}_2\text{CF (CF}_2\text{)}_6\text{, CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^1=\text{C} \\
& \text{H}_2\text{,} \\
& \text{(CF}_3\text{)}_2\text{CF (CF}_2\text{)}_6\text{, CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^1=\text{C} \\
& \text{H}_2\text{,} \\
& \text{F (CF}_2\text{)}_6\text{, SO}_2\text{N (CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{) CH}_2\text{CH}_2\text{O} \\
& \text{COCR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{F (CF}_2\text{)}_6\text{, (CH}_3\text{)}_2\text{OCOCR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{F (CF}_2\text{)}_6\text{, SO}_2\text{N (CH}_3\text{) CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^1 \\
& =\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{F (CF}_2\text{)}_6\text{, SO}_2\text{N (CH}_2\text{CH}_3\text{) CH}_2\text{CH}_2\text{OCO} \\
& \text{CR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{F (CF}_2\text{)}_6\text{, CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{(CF}_3\text{)}_2\text{CF (CF}_2\text{)}_6\text{, (CH}_3\text{)}_2\text{OCOCR}^1=\text{C} \\
& \text{H}_2\text{,} \\
& \text{(CF}_3\text{)}_2\text{CF (CF}_2\text{)}_6\text{, CH}_2\text{CH (OCOCH}_3\text{) O} \\
& \text{COR}^1=\text{CH}_2\text{,} \\
& \text{(CF}_3\text{)}_2\text{CF (CF}_2\text{)}_6\text{, CH}_2\text{CH (OH) CH}_2\text{OC} \\
& \text{OCR}^1=\text{CH}_2\text{,}
\end{aligned}$$

$(CF_3)_2CF(CF_3), CH_2CH(OH)CH_2OC$
 $OCR^1=CH_2,$

$F(CF_3), CH_2CH_2OCOCR^1=CH_2,$

$F(CF_3), CONHCH_2CH_2OCOCR^1=CH_2.$

【0018】重合単位 (b^1) は、1種であっても2種以上であってもよく、2種以上である場合には、炭素数の異なる R^1 (メタ) アクリレートとの重合単位からなるのが好ましい。

【0019】本発明における共重合体 (B) は重合単位 (b^1) とともに、ハロゲン化ビニリデンの重合単位 (b^2) を含む。ハロゲン化ビニリデンとしては、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンが好ましく、特に塩化ビニリデンが好ましい。

【0020】共重合体 (B) 中の重合単位 (b^1) の割合は20~80重量%が好ましく、特に30~70重量%が好ましい。共重合体 (B) 中の重合単位 (b^2) の割合は20~80重量%が好ましく、特に30~70重量%が好ましい。また、本発明の共重合体 (B) が撥水撥油剤として優れた性能を発揮するためには、共重合体 (B) 中の重合単位 (b^1) はブロック状になって存在しているのが好ましい。

【0021】さらに本発明における共重合体 (B) は、 R^1 (メタ) アクリレートでもハロゲン化ビニリデンでもない重合性単量体 (以下、他の単量体と記す) の重合単位 (以下、重合単位 (b^3) と記す。) を含んでいてもよい。重合単位 (b^3) の割合は、共重合体 (B) 中の重合単位 (b^1) と重合単位 (b^2) との合計に対して0.1~20重量%であるのが好ましい。重合単位 (b^3) が20重量%超の場合、本発明の目的とする効果が十分に発揮されないおそれがある。

【0022】他の単量体としては、重合性不飽和基を1または2個有する重合性単量体が好ましく、特に重合性不飽和基を1個有する重合性単量体が好ましい。他の単量体のうち、重合性不飽和基を1個有する重合性単量体としては、下記重合性単量体が好ましい。

【0023】アルキル (メタ) アクリレート、シクロアルキル (メタ) アクリレート、モノオレフィン、カルボン酸ビニル、スチレン、置換スチレン、(メタ) アクリルアミド、N-置換 (メタ) アクリルアミド、アルキルビニルエーテル、(置換アルキル) ビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ジエン、グリシジル (メタ) アクリレート、アジリジニル (メタ) アクリレート、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、ポリオキシアルキレンモノ (メタ) アクリレート、ポリオキシアルキレンモノ (メタ) アクリレートモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンジ (メタ) アクリレート、ポリジメチルシロキサン基含有 (メタ) アクリレート、トリアリルシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、カルボン酸アリル、N-ビニルカルバゾール、N-メチルマレイミド、無水マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエス

ル、マレイン酸ジアルキルエステル。

【0024】さらに他の単量体としては、炭素数1~20のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート、炭素数5~8のシクロアルキル基を有するシクロアルキル (メタ) アクリレート、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、グリシジル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、N、N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、メチロール化ジアセトン (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、アジリジニルエーテル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、アジリジニル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ポリオキシアルキレンモノ (メタ) アクリレート、ポリオキシエチレンモノ (メタ) アクリレートモノメチルエーテル、ポリオキシエチレンモノ (メタ) アクリレートモノ (2-エチルヘキシル) エーテル、ポリオキシエチレンジ (メタ) アクリレート、ポリジメチルシロキサン基を有する (メタ) アクリレート、トリアリルシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、酢酸アリル、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル (メタ) アクリレート、N-ビニルカルバゾール、マレイミド、N-メチルマレイミド、(2-ジメチルアミノ) エチル (メタ) アクリレート等が好ましい。

【0025】本発明の共重合体 (B) は、DSC (示差走査熱量計) による重合体の結晶融解点を50~150℃の範囲に有する共重合体である。結晶融解点とは、DSC測定における吸熱ピーク温度をいう。一般に結晶融解点以下の物質は結晶となり、該融点以上の物質は熔融状態となるが、本発明の共重合体で観測される結晶融解点は、共重合体自体の結晶融解点ではなく、共重合体中に部分的に存在する結晶構造の変化に伴う結晶融解点であると考えられる。すなわち、本発明の共重合体中では、結晶構造が部分構造として存在する共重合体であると考えられる。

【0026】本発明の共重合体 (B) は、撥水撥油剤組成物中の成分として有用であり、この用途において、共重合体 (B) の結晶融解点は50~150℃が好ましく、特に70~120℃が好ましい。また、結晶融解点の吸熱ピークの大きさは、0.1 cal/g以上であるのが好ましい。

【0027】本発明の共重合体 (B) は、 R^1 (メタ) アクリレートとハロゲン化ビニリデンとを一括で仕込み重合させる従来の製造方法では、通常製造できない。 R^1 (メタ) アクリレートとハロゲン化ビニリデンとを一括で仕込むと、両者は共重合性が高く、それぞれに由来する重合単位がランダムかつほぼ均一に並んだ共重合体が得られ、該共重合体においては結晶融解点は観測され

ない。すなわち、本発明の共重合体(B)はブロック重合体であるのが好ましく、特にブロック状になったハロゲン化ビニリデンの重合単位を有する共重合体が好ましい。

【0028】本発明の共重合体(B)を製造するためには、R'(メタ)アクリレートおよびハロゲン化ビニリデンの仕込み時期をずらして重合させるのが好ましい。すなわち、共重合体(B)の製造方法としては、つぎの方法によるのが好ましい。

【0029】(方法1)；R'(メタ)アクリレートを重合させ、つぎにハロゲン化ビニリデンを添加して重合させる方法、(方法2)；ハロゲン化ビニリデンを重合させ、つぎにR'(メタ)アクリレートを添加して重合させる方法、(方法3)ハロゲン化ビニリデンの一部およびR'(メタ)アクリレートを重合させ、さらにハロゲン化ビニリデンまたはR'(メタ)アクリレートを添加して重合させる方法。他の単量体は、どの時点で添加してもよい。

【0030】重合反応における重合性単量体は、媒体、界面活性剤、連鎖移動剤、添加剤等を加えて、高圧で前乳化したものを用いてもよい。前乳化を行う場合には、塩化ビニリデンが存在しない状態で前乳化するのが好ましい。

【0031】連鎖移動剤としては、下式2で表される化合物が好ましい。

RSH・・・式2

ただし、Rは炭素数12～18のアルキル基を示す。式2で表される化合物の具体例としては、 α -デシルメルカプタン、 n -デシルメルカプタン、ステアシルメルカプタン等が挙げられる。連鎖移動剤量は、重合体の分子量により適宜変更しうる。また、添加剤としては、pH調整剤等が挙げられる。

【0032】また、方法1または3において、あとから加えて重合させるハロゲン化ビニリデンは、R'(メタ)アクリレートを含む他の重合性単量体の重合による発熱を認めた後で添加するのが好ましく、特にR'(メタ)アクリレートの反応率が30%以上となった後で添加するのが好ましい。

【0033】また、加圧下での前乳化を行う場合には、高圧乳化装置を用いるのが好ましい。高圧乳化装置としては、マントンゴーリン、ハイドロシェア、マイクロフルイダイザー等が挙げられる。加圧時の圧力としては1～50MPa(ゲージ圧)が好ましい。また、加圧操作時には、温度を40～80℃とするのが好ましい。また、加圧下での前乳化時には攪拌を行ってもよい。加圧下での乳化は、必須工程ではないが、重合反応の反応系中に有機溶剤が存在する場合には、重合後の安定性を高める目的で、加圧下での乳化を実施するのが好ましい。なお、共重合体(B)が、常温でガス状の重合性単量体の重合単位を含む重合体である場合には、加圧乳化後

に、該重合性単量体を導入するのが好ましい。

【0034】加圧下での前乳化後では、重合性単量体が小さな粒子となって分散した乳化物が得られる。該乳化物は、熱力学的に安定であり、重合時に重合性単量体の大部分が効率的に反応しうる利点がある。加圧乳化後の乳化物の平均粒子径は0.1～300nmが好ましい。

【0035】本発明の共重合体(B)は撥水撥油剤として有用である。該撥水撥油剤から水分散型撥水撥油剤組成物を製造する場合には、製造時の界面活性剤として後述する界面活性剤(D)、製造時の水系媒体として後述する水系媒体(E)を用いて組成物とするのが好ましい。

【0036】重合反応は、乳化重合法によるのが好ましい。重合方法としては、一般的な乳化重合の方法が採用でき、加圧乳化後に重合開始剤を加えて重合させる方法が好ましい。重合開始剤としては特に限定されず、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩等の通常の重合開始剤、または γ 線等の電離性放射線等が使用できる。重合反応の反応温度はラジカル開始剤にもよるが通常は30～80℃が好ましい。重合反応時間は4～70時間が好ましい。

【0037】乳化重合法により生成した水分散液は、そのまま本発明の撥水撥油剤組成物としてもよく、必要に応じて水系媒体や界面活性剤を加えてもよい。また、組成物の用途に応じた濃度に希釈してもよい。該方法により得られた水分散液は、安定性が顕著に高い利点を有する。撥水撥油剤組成物中の共重合体(B)は、粒子状で分散しているのが好ましく、該粒子の平均粒子径は0.03～0.25 μ m程度が好ましい。また共重合体(B)の分子量は1千～200万が好ましく、特に1万～20万が好ましい。

【0038】本発明の共重合体(B)は水系媒体(E)中に分散させて水分散型撥水撥油剤組成物とするのが好ましい。水分散型撥水撥油剤組成物は、さらに、界面活性剤(D)を含むのが好ましい。

【0039】界面活性剤(D)はノニオン性界面活性剤を必須とするのが好ましく、ノニオン性界面活性剤を60～100重量%含むのが好ましい。界面活性剤(D)としては、ノニオン性界面活性剤のみ、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤または両性界面活性剤からなるのが好ましく、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤を併用する場合には、ノニオン性界面活性剤量が60～99重量%とするのが好ましい。

【0040】ノニオン性界面活性剤としては、公知または周知のノニオン性界面活性剤が採用できる。ノニオン性界面活性剤としては、下記界面活性剤(d¹)～(d⁶)から選択される1種または2種以上の混合物が好ましい。

界面活性剤(d¹)：ポリオキシアルキレンモノアルキ

ルエーテルまたはポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテルからなるノニオン性界面活性剤。

界面活性剤 (d²) : 分子中に1個以上の三重結合および1個以上の水酸基を含む化合物からなるノニオン性界面活性剤。

界面活性剤 (d³) : ポリオキシエチレン部分と炭素数3以上のオキシアルキレンが2個以上連続して連なった部分とが連結し、かつ、両末端が水酸基である化合物からなるノニオン性界面活性剤。

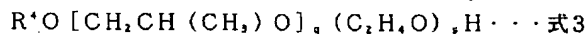
【0041】界面活性剤 (d⁴) : 分子中にアミノキシンド部分を有するノニオン性界面活性剤。

【0042】界面活性剤 (d⁵) : ポリオキシエチレンモノ (アルキルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ (アルケニルフェニル) エーテルからなるノニオ

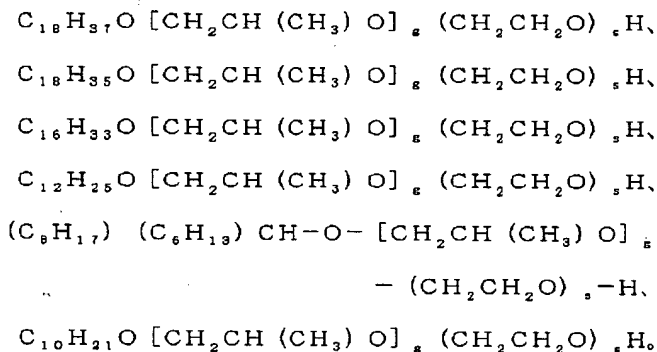
＊性界面活性剤。

【0043】界面活性剤 (d⁴) : ポリエチレングリコール脂肪酸エステルまたは多価アルコール高級アルキルエーテルからなるノニオン性界面活性剤。

【0044】界面活性剤 (d¹) としては、下式3で表される化合物からなる界面活性剤が好ましい。ただし、下式において、R⁴は炭素数8以上のアルキル基またはアルケニル基を示す。sは5～50の整数であり、5～30の整数が好ましく、特に10～30の整数が好ましい。gは0～20の整数を示し、0～10の整数が好ましい。sが4以下、またはgが21以上となると、水系媒体に均一に溶解しないおそれがある。また、sが51以上となると親水性が高くなり撥水性を低下させるおそれがある。

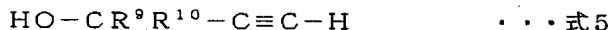
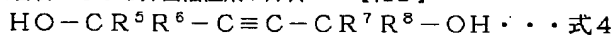


式3で表される化合物からなるノニオン性界面活性剤としては、以下の例が挙げられる。ただし、下式においてsおよびgは、上記と同じ意味を示す。



【0046】界面活性剤 (d¹) としては、下式4また

は下式5で表されるアルコール化合物にアルキレンオキシンドを付加させた構造の化合物からなる界面活性剤が好



【0048】ここで、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子またはアルキル基を示す。アルキル基は炭素数1～12の、直鎖構造または分岐構造のアルキル基が好ましく、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基などが挙げられる。

【0049】界面活性剤 (d¹) としては、該アルコール化合物に、エチレンオキシンド、プロピレンオキシンド等☆

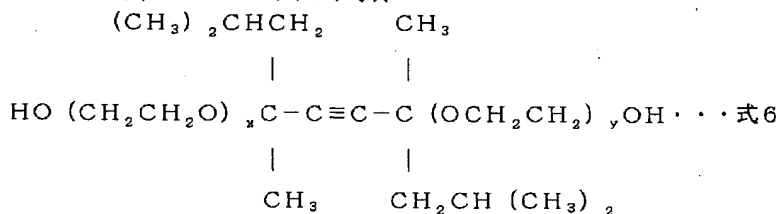
【0047】

【化2】

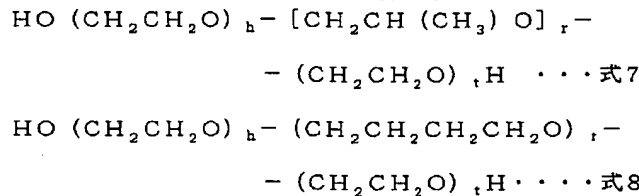
☆の炭素数1～20のアルキレンオキシンドを付加させた構造の化合物が好ましく、アルキレンオキシンドの付加数は1～50が好ましい。界面活性剤 (d¹) としては、式6中の (x+y) 値、または (x+y) 値の平均値が0～10である化合物からなる界面活性剤が好ましい。

【0050】

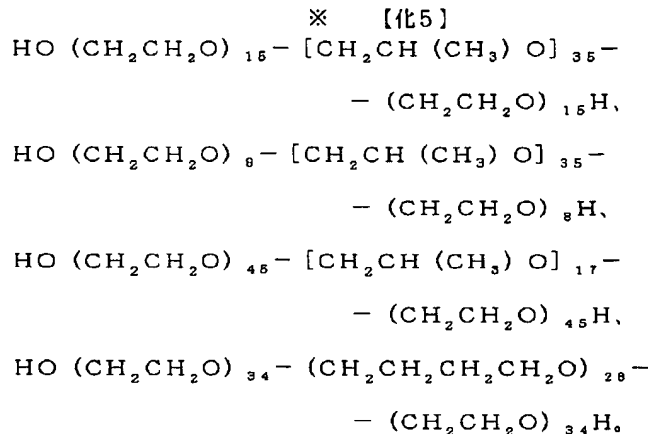
【化3】



【0051】界面活性剤(d')としては、下式7または下式8で表される化合物からなる界面活性剤が好ましい。なお下式において、hは2~200の整数、rは3*

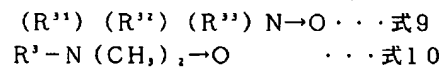


【0053】さらに界面活性剤(d')としては、下記化合物が好ましい。

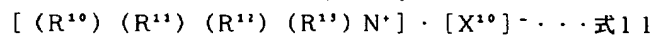


【0055】界面活性剤(d')としては、下式9で表される化合物からなる界面活性剤が好ましく、特に下式10で表される化合物からなる界面活性剤が撥水撥油剤の分散安定性の点で好ましい。式9における、R¹¹、R¹²、R¹³は、それぞれ、同一であっても異なってもよく、炭化水素基を示す。なお、分子中にアミノキシド部分(N→O)を有する界面活性剤は、カチオン性界面活性剤に分類されることもあるが、本発明においては、ノニオン性界面活性剤として扱う。

【0056】また、式10において、R³は、炭素数6~22のアルキル基、炭素数6~22のアルケニル基、アルキル基(炭素数6~22)が結合したフェニル基、またはアルケニル基(炭素数6~22)が結合したフェニル基を示し、炭素数8~22のアルキルまたは炭素数8~22のアルケニル基が好ましい。



式10で表されるノニオン性界面活性剤としては、以下の例が挙げられる。



ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³：それぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1~22のアルキル基、アルケニル基、または末端が水酸基であるポリオキシアルキレン基。ただし、R¹⁰、R¹¹、R¹²、およびR¹³は同時に水素原子にはならない。

*~100、tは2~200の整数を示す。

【0052】

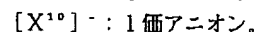
【化4】

★【0057】CH₃(CH₂)₁₁N(CH₃)₂→O、CH₃(CH₂)₁₁N(CH₃)₂→O、CH₃(CH₂)₁₁N(CH₃)₂→O、CH₃(CH₂)₁₁N(CH₃)₂→O。

【0058】界面活性剤(d')の具体例としては、ポリオキシエチレンモノ(ノニルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(オクチルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(オレイルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(ノニルフェニル)ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。

【0059】また、界面活性剤(d')の具体例としては、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルピタン、モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルピタン、モノラウリン酸ソルピタン、デカグリセリンモノオレイルエーテル、グリセリンモノオクデシルエーテル等が挙げられる。

【0060】また、カチオン性界面活性剤としては、下式11で表される化合物からなる界面活性剤が好ましい。



【0061】式11で表されるカチオン性界面活性剤としては、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルジメチルエチルアンモニウムエチル硫酸塩、(長鎖アルキル)メチルジ(ポリエチレングリコール)アンモニウムクロリド、ジ(牛脂アルキル)ジメチルア

ンモニウムクロリド、ジメチルココナッツアミン酢酸塩等が挙げられる。

【0062】アニオン性界面活性剤を用いる場合には、脂肪酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸およびその塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキルスルホコハク酸塩等が好ましい。

【0063】両性界面活性剤を用いる場合には、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。

【0064】界面活性剤(D)量は、共重合体(B)に対して、3~10重量%が好ましい。界面活性剤(D)量が3重量%未満の場合には、エマルジョンの安定性が低下するおそれがあり、10重量%超の場合には、撥水撥油性の湿摩擦耐久性の低下するおそれがある。

【0065】水系媒体(E)は、水、または、水溶性有機溶媒と水の混合物である。水溶性有機溶媒としては、飽和多価アルコール、飽和多価アルコールのアルキルエーテル、または、飽和多価アルコールのアルキレンオキシド付加物から選ばれる1種以上が好ましい。該水溶性有機溶媒は、界面活性剤(D)と相互に作用することにより、加圧下での乳化時に、乳化物の安定性および均質性を長時間にわたり保持しうる利点がある。

【0066】水溶性有機溶媒としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、およびポリプロピレングリコールから選ばれる1種以上が好ましい。

【0067】水系媒体(E)中の水溶性有機溶媒量は、共重合体(B)に対し2~50重量%が好ましく、特に10~40重量%が好ましい。水溶性有機溶媒量が2重量%未満の場合には、エマルジョンの安定性の効果が認められないおそれがあり、50重量%超の場合には、性能が低下するおそれがある。また、水系媒体(E)量は共重合体(B)に対して100~500重量%が好ましい。

【0068】本発明の共重合体を含む撥水撥油性組成物は、撥水撥油性に優れ、また、該組成物から形成された被膜は粘着性が高い利点を有する。組成物の処理方法は、被処理物の種類や組成物の調製形態等に応じて、任意の方法が採用される。たとえば、浸漬塗布等の被覆加工方法により被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採用される。また、必要ならば適当な架橋剤とともに

適用し、キュアリングを行ってもよい。

【0069】本発明の撥水撥油性組成物は、他の化合物を併用した場合においても、優れた安定性および撥水撥油性の耐久性を発揮するため、必要に応じて、他の重合体、他の撥水剤、撥油性剤、浸透剤、消泡剤、防菌剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料安定剤、防シワ剤等の添加剤を併用できる。本発明の撥水撥油性組成物で処理される被処理物としては、特に限定されず、繊維織物、紙、ガラス、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属およびその酸化物、窯業製品、プラスチック等が挙げられ、繊維織物と紙が好ましい。

【0070】繊維織物としては、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、またはこれらの混合繊維の織物が挙げられる。

【0071】

【作用】本発明の撥水撥油性組成物が優れた安定性を示し、かつ処理した布帛に対し高い撥水性と高い粘着性を両立する機構は必ずしも明確ではないが、ハロゲン化ビニリデンの重合単位に由来する高い粘着性が発揮され、かつ、共重合体中に部分的に存在する結晶構造が組成物の安定性向上に寄与したものと考えられる。

【0072】

【実施例】例1~4は本発明の実施例、例5~6は本発明の比較例を示す。なお、各例において用いた略号は、以下の意味を示す。

FA: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ であり、nが5~15の混合物でnの平均値が8である化合物、

NMAA: N-メチロールアクリルアミド、

VCL: 塩化ビニル、

VDCL: 塩化ビニリデン

PEOOE: ポリオキシエチレンモノオレイルエーテル、

PEOLE: ポリオキシエチレン-(1-メチルウンデシル)エーテル、

StTMAC: トリメチルステアリルアンモニウムクロリド、

界面活性剤D': xとyの合計が30である式6で表される化合物、

PEOPPO: hおよびtが15、rが35である式7で表される化合物、

StSH: ステアリルメルカプタン、

DPG: ジプロピレングリコール、

TPG: トリプロピレングリコール、

VA-044: アゾビス(ジメチレンイソブチラミジン)塩酸塩、

GC: ガスクロマトグラフィ。

【0073】各例において用いた高压乳化機は、マントンゴーリン社製のものである。平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定した。結晶融解点の測定に用いた重合体は、つぎの方法で得られた重合体である。すなわち、例1～6で得たエマルジョンに9倍重量の2-ブタノールを加えて重合体を凝集させ、つぎに遠心分離を行い、さらに沈降した重合体を2-ブタノールで洗浄した。さらに重合体を40℃で減圧下に乾燥させて、重合体を得た。また、重合体の結晶融解点

は、示差走査熱量計(DSC、マックスサイエンス社製商品名：DSC3100-S)を用いて、昇温速度および降温速度とも10℃/minとして測定した。

【0074】[例1] FA(159g)、PEOOE(15.4g)、StTMAC(5.1g)、DPG(77g)、およびイオン交換水(398g)を、50℃で30分間攪拌した。つぎに、40～50℃に保ちながら、高压乳化機を用いて200kg/cm²で乳化した。つぎに、これを1リットルのガラス製オートクレーブに移し、VA-044(0.5g)を加えた後、オートクレーブを窒素置換し、攪拌しながら60℃に昇温した。FAの重合による発熱がピークを迎えたところで、VDCL(97.5g)を仕込んだ。なお、このときのFAの反応率は55%であることをGCで確認した。その後6時間重合を行った。重合後のFAの反応率は99%以上であり、固形分濃度が36.6重量%、重合体の平均粒子径が0.11μmである乳白色エマルジョンを得た。得られた重合体についてDSCで測定を行った結果を図1に示す。88.2℃をピークとする2.42cal/(重合体g)の結晶融解点を検出した。また、重合体の平均分子量は15万であった。

【0075】[例2] FA(159g)、NMAA(7.7g)、StSH(0.77g)、PEOOE(10.3g)、界面活性剤D¹(2.6g)、PEOPPO(2.6g)、DPG(77g)、イオン交換水(398g)を、50℃で30分間攪拌した。つぎに、40～50℃に保ちながら、高压乳化機を用いて300kg/cm²で乳化した。つぎに、これを1リットルのガラス製オートクレーブに移し、VA-044(0.5g)を加えた後、オートクレーブを窒素置換し、攪拌しながら60℃に昇温した。FAの重合による発熱がピークを迎えた3分後に、VDCL(90g)を仕込んだ。なお、このときのFAの反応率は70%であることをGCで確認した。その後6時間重合を行った。重合後のFAの反応率は99%以上であり、固形分濃度が35.1重量%、重合体の平均粒子径が0.13μmである乳白色エマルジョンを得た。得られた重合体についてDSCで測定を行った結果、88.7℃をピークとする2.22cal/(重合体g)の結晶融解点を検出した。また、重合体の平均分子量は8万2千であった。

【0076】[例3] FA(159g)、NMAA

(7.7g)、StSH(0.77g)、PEOOE(10.3g)、界面活性剤D¹(2.6g)、PEOPPO(2.6g)、DPG(77g)、イオン交換水(398g)を、50℃で30分間攪拌した。つぎに、40～50℃に保ちながら高压乳化機を用いて300kg/cm²で乳化した。つぎに、これを1リットルのガラス製オートクレーブに移し、VA-044(0.5g)を加えた後、オートクレーブを窒素置換し、攪拌しながら60℃に昇温した。FAの重合による発熱が観測された直後に、VDCL(90g)を仕込んだ。なお、このときのFAの反応率は30%であることをGCで確認した。その後6時間重合を行った。重合後のFAの反応率は99%以上であり、固形分濃度が35.1重量%、重合体の平均粒子径が0.13μmである乳白色エマルジョンを得た。得られた重合体についてDSCで測定を行った結果、73.8℃をピークとする0.31cal/(重合体g)の結晶融解点を検出した。また、重合体の平均分子量は9万7千であった。

【0077】[例4] FA(159g)、StSH(0.77g)、PEOOE(10.3g)、界面活性剤D¹(2.6g)、PEOPPO(2.6g)、DPG(77g)、イオン交換水(398g)を、50℃で30分間攪拌した。つぎに、40～50℃に保ちながら高压乳化機を用いて300kg/cm²で乳化した。つぎに、これを1リットルのガラス製オートクレーブに移し、VA-044(0.5g)、VDCL(17.5g)を加えた後、オートクレーブを窒素置換し、攪拌しながら60℃に昇温した。反応器内温が60℃となったときから1時間にわたってVDCL(80g)を仕込み続けた。その後6時間重合を行った。重合後のFAの反応率は99%以上であり、固形分濃度が36.1重量%、重合体の平均粒子径0.13μmである乳白色エマルジョンを得た。得られた重合体についてDSCで測定を行った結果、78.1℃をピークとする1.59cal/(重合体g)の結晶融解点を検出した。また、重合体の平均分子量は100,000であった。

【0078】[例5(比較例)] FA(159g)、PEOOE(15.4g)、StTMAC(5.1g)、DPG(77g)、イオン交換水(398g)を、50℃で30分間攪拌した。つぎに、40～50℃に保ちながら高压乳化機を用いて200kg/cm²で乳化した。つぎに、これを1リットルのガラス製オートクレーブに移し、VDCL(97.5g)およびVA-044(0.5g)を加えた後、オートクレーブを窒素置換した。攪拌しながら60℃に昇温した。その後6時間重合を行った。重合後のFAの反応率は99%以上であり、固形分濃度が36.6重量%、重合体の平均粒子径が0.11μmである乳白色エマルジョンを得た。得られた重合体についてDSCで測定を行った結果を図2に示す。結晶融解ピークは検出されなかった。また、重合体

の平均分子量は102,000であった。

【0079】[例6(比較例)]FA(167g)、StSH(46.2g)、NMAA(5.1g)、StSH(0.77g)、PEOOE(10.3g)、界面活性剤D¹(5.1g)、PEOLE(5.1g)、TPG(90g)、およびイオン交換水(320g)を、50℃で30分間攪拌した。つぎに、40～50℃に保ちながら、高圧乳化機を用いて300kg/cm²で乳化した。乳化後のエマルジョンの平均粒子径は0.17μmであった。

【0080】つぎに、これを1リットルのガラス製オートクレーブに移し、VA-044(0.5g)を加えた後、オートクレーブを窒素置換した。その後、VCL(38.5g)を加えて、攪拌しながら60℃に昇温して15時間重合を行った。固形分濃度が38.1重量%、重合体の平均粒子径が0.07μmである乳白色エマルジョンを得た。得られた重合体についてDSCで測定を行った結果、86.0℃をピークとする2.19cal/(重合体g)の結晶融解点を検出した。また、重合体の平均分子量は80,000であった。

【0081】[評価例]

(1) ポリエステル試験布の初期撥水撥油性能

例1～6で得たエマルジョンに、それぞれ、イオン交換水を加えて、固形分濃度が20重量%である原液を得た。さらに、原液濃度が0.5重量%となるようにイオン交換水を加えたものを処理液とした。処理液に、それぞれ、ポリエステルトロピカル布を浸漬し、2本のゴムローラーの間で布を絞ってウェットピックアップを60重量%とした。ついで110℃で90秒間乾燥し、さらに170℃で60秒間熱処理して、ポリエステルトロピカル試験布を得た。該試験布について撥油性および撥水性を評価した結果を、表3に示す。

【0082】(2) 酸性染料処理後のポリエステル試験布の撥水撥油性能

(1)で得た原液に、イオン交換水および酸性染料(住友化学工業社製商品名:スミカロンレッド)を加えて、原液濃度が0.5重量%、酸性染料濃度が0.03重量%である処理液を得た。(1)と同様の方法で、該処理液にポリエステルトロピカル布をそれぞれ浸漬し、ポリエステルトロピカル試験布を得た。該試験布について撥油性および撥水性を評価した結果を、表3に示す。なお、例1～4および例6で得た処理液は、浸漬後に変化が認められなかったが、例5で得た処理液においては浸漬後に沈殿物が認められた。

【0083】(3) ナイロンタフタ試験布の初期撥水撥油性能

例1～6で得たエマルジョンに、イオン交換水、メラミン樹脂(住友化学工業社製商品名:スミテックスレジンM3)、触媒(住友化学工業社製商品名:スミテックスアクセラレーターACX)を加えて、固形分濃度が5重

量%、メラミン樹脂濃度が0.3重量%、触媒濃度が0.3重量%である処理液を得た。該処理液にナイロンタフタ布を浸漬し、2本のゴムローラーの間で布を絞ってウェットピックアップを25重量%とした。ついで110℃で90秒間乾燥し、さらに170℃で60秒間熱処理し、試験布とした。ナイロンタフタ試験布について、撥水性を評価(初期撥水性)した結果を表3に示す。

【0084】(4) 洗濯後の撥水性能

(3)で得たナイロンタフタ試験布を以下の方法により洗濯した後の撥水性能を評価(洗濯後撥水性)した結果を表3に示す。自動反転渦巻き式電気洗濯機(東芝社製:VH-1150と同性能)に、45×45cmの試験布(加工上り織物)800gと40±2℃の0.2重量%弱アルカリ性合成洗剤(JIS K-3371弱アルカリ性・第1種)液25リットルとを入れ、強条件で25分間洗濯した。次いで遠心脱水機で約30秒間脱水後、常温水をオーバーフローさせながら10分間すすぎを行った。その後、再度約30秒間脱水し、同条件で10分間すすいだ。前記の方法を4回繰り返し、20回洗濯後の織物とした。

【0085】(5) 接着剥離強度の評価

(3)で得たナイロンタフタ試験布に、170℃、150kg/cm²の条件でカレンダー加工を行った。ウレタン樹脂であるレザミンME3412LP(大日精化社製)100部、メチルエチルケトン25部、およびジメチルホルムアミド25部からなる樹脂加工液を、ドクターナイフを用いてカレンダー加工面に対してコーティングした。風乾した後、150℃で2分間キュアした。つぎにコーティング面にホットメルトテープ(サン化成社製:MELCOテープ)をハリロントランスファ-HT-130型ホットプレス機にて180g/cm²、150℃、30秒間の条件で接着した。接着後、72時間室温でエージングした。コーティング後のナイロンタフタ試験布表面の剥離強度をつぎの方法で測定した。結果を表3に示す。

【0086】(6) 接着剥離強度の測定方法

接着剥離強度は、つかみ間隔を2.5cm、剥離距離を5cm、剥離速度を10m/minとして、引張試験機(Autograph)を用いて測定した。測定は3回行い、測定値の平均値についてJIS L-10895.10による計算を行い、剥離強度(単位:g f/2.5cm)として求めた。該数字が大であるほど粘着性に優れることを示す。

【0087】(7) 撥油性の評価基準

AATCC-TM118-1966により行い、表1に示す撥油性等級で表した。撥油性等級が大きいほど撥油性に優れることを示す。

【0088】

【表1】

撥油性等級	試験溶液	表面張力
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	メジオール65部 /n-ヘキサデカン35部	29.6
1	メジオール	31.2
0	1におよばないもの	—

【0089】(8) 撥水性の評価基準

JIS-L1092のスプレー試験により行い、表2に*

* 示す撥水性等級で表した。ただし、撥水性等級に+を記したものは、その性質がわずかに良いことを示す。

【0090】

【表2】

撥水性等級	状 態
100	表面に付着湿潤がない
90	表面にわずかに付着湿潤を示す
80	表面に部分的に湿潤を示す
70	表面に湿潤を示す
50	表面全体に湿潤を示す
0	裏裏両面が完全に湿潤を示す

10

【0091】

【表3】

例	ポリエステルトロボカル布				ナイロンタフタ布		
	初期		酸性染料処理後		初期	洗濯後	剥離強度
	撥油性	撥水性	撥油性	撥水性	撥油性	撥水性	
1	6	100	6	100	100	70	2562
2	6	100	6	100	100	70+	2721
3	6	100	6	100	100	70+	2703
4	6	100	6	100	100	70	2639
5	6	100	0	80	100	50	2640
6	6	100	6	100	100	80	1031

【0092】

【発明の効果】本発明の撥水撥油剤組成物は、初期の撥水撥油性能を低下させることなく、優れた耐洗濯性を発揮する。また、本発明の撥水撥油剤組成物からなる加工浴中に夾雑物が入っても安定であり、かつ、性能が低下しない利点がある。また、本発明の組成物は造膜性にも優れ、粘着性が低下しない利点がある。したがって、本発明の組成物で得られた処理物においては、優れた撥水撥油性能が発揮され、かつ、表面の二次加工が可能であ

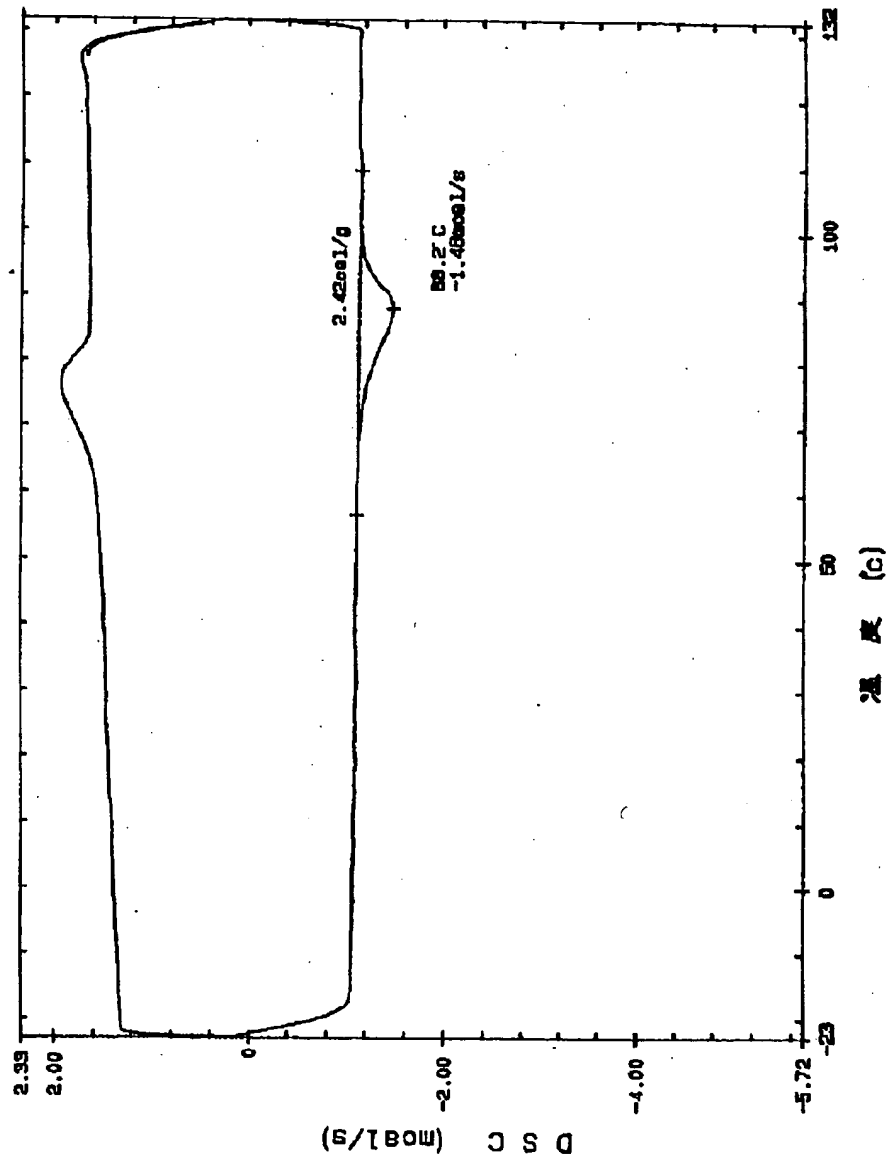
る。

【図面の簡単な説明】

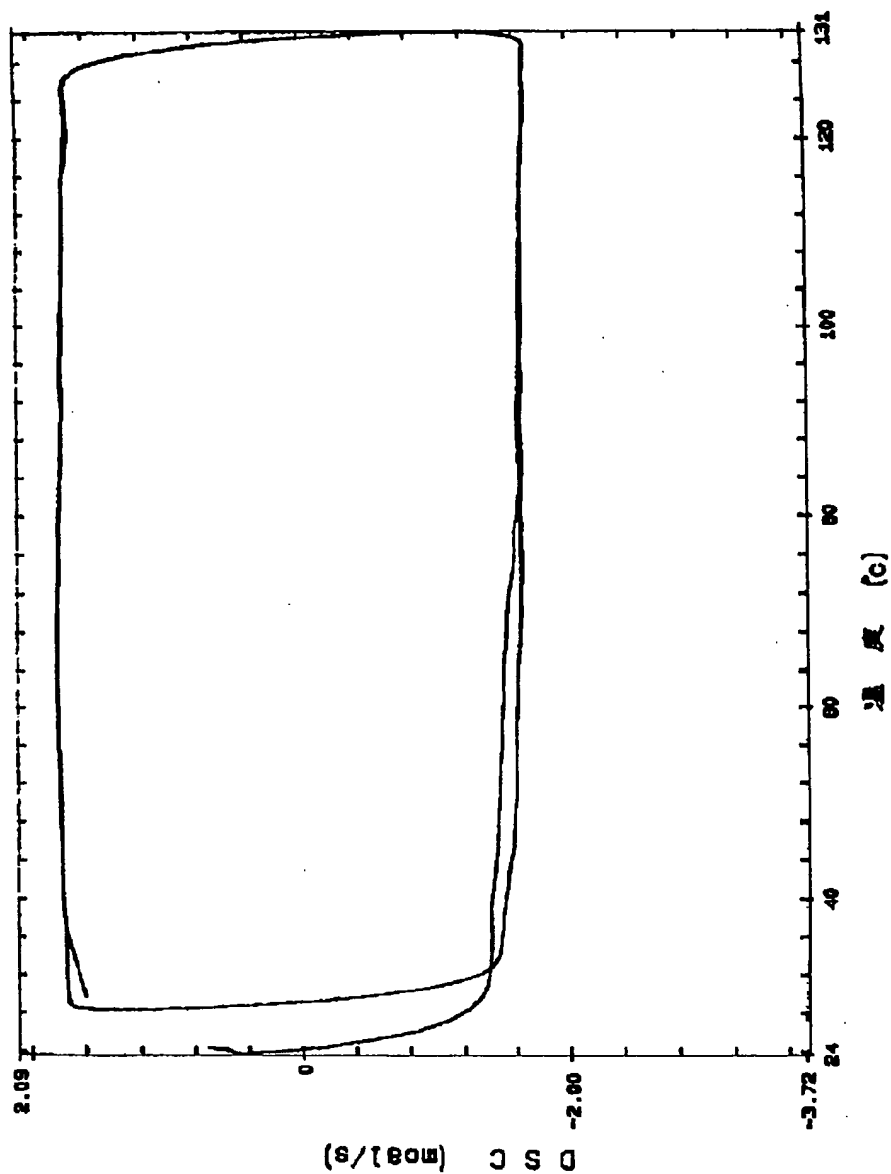
【図1】例1（実施例1）で得た重合体のDSCスペクトル（縦軸は発熱量（単位：ミリcal/秒）、横軸は温度（単位：℃））。

【図2】例5（比較例）で得た重合体のDSCスペクトル（縦軸は発熱量（単位：ミリcal/秒）、横軸は温度（単位：℃））。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.
C09D 133/16
D06M 15/277

識別記号

F I
C09D 133/16
D06M 15/277

ターマード (参考)

(14)

特開 2 0 0 1 - 9 8 0 3 3

(72)発明者 前川 隆茂
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地
旭硝子株式会社内

F ターム (参考) 4J038 CD081 CD082 CG141 CG142
CH251 CH252 GA12 KA09
MA08 MA10 NA07 NA23 PC10
4J100 AC04Q AC24Q AL08P BA03P
BA20P BA53P BA59P BB12P
BB18P CA04 DA24 DA37
DA41 EA07 JA20
4L033 AB01 AC03 AC04 CA14 CA19
CA22 CA48